

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-258327
(43)Date of publication of application : 11.09.2002

(51)Int.Cl. G02F 1/15
G02F 1/17

(21)Application number : 2001-373610 (71)Applicant : SONY CORP
SONY INTERNATL EUROP
GMBH
(22)Date of filing : 07.12.2001 (72)Inventor : SHINOZAKI KENJI
YASUDA AKIO
NODA KAZUHIRO
UKO TORU
KUWABARA MIEKO

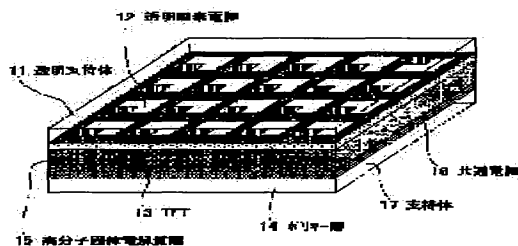
(30)Priority
Priority number : 2000398012 Priority date : 27.12.2000 Priority country : JP

(54) ELECTROCHROMIC DISPLAY ELEMENT AND ELECTRODEPOSITION TYPE DISPLAY ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrochromic display element and an electrodeposition type display element which enable matrix driving, can be increased in contrast and black density, and cause no problem regarding fading even when used for a long time and a display device which uses them.

SOLUTION: A polymer layer 14 which is present in contact with the top of a transparent pixel electrode controlled by a TFT 13 as a driving element and has electric activity and discolors through electrochemical oxidation or reduction and a high polymer solid electrolyte layer 15 which is in contact with the polymer layer 14 and contains a coloring agent are interposed between the transparent pixel electrode 12 and a common electrode 16. The polymer layer discolors through the electrochemical oxidation or reduction, so the contrast and black density can be increased and no fading, etc., is caused for a long time.



(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 2 F	5 0 7	G 0 2 F	2 K 0 0 1
1/15		1/15	
1/17		1/17	

審査請求 未請求 請求項の数31 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2001-373610(P2001-373610)
 (22) 出願日 平成13年12月7日 (2001. 12. 7)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-398012(P2000-398012)
 (32) 優先日 平成12年12月27日 (2000. 12. 27)
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002185
 ソニー株式会社
 東京都品川区北品川6丁目7番35号
 (71) 出願人 598094506
 ソニー インターナショナル (ヨーロッ
 パ) ゲゼルシャフト ミット ベシュレ
 ンクテル ハフツング
 ドイツ連邦共和国 10785 ベルリン ケ
 ンパープラッツ 1
 (74) 代理人 100110434
 弁理士 佐藤 勝

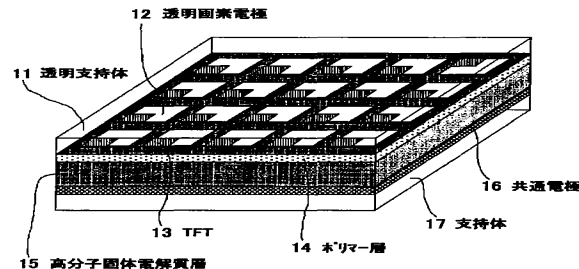
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロクロミック表示素子及びエレクトロデポジション型表示素子

(57) 【要約】

【課題】マトリクス駆動が可能であって、コントラスト及び黒色濃度を高くすることができ、長時間使用した場合でも褪色なども問題が発生しないエレクトロクロミック表示素子、エレクトロデポジション型表示素子、及びそれらを用いた表示装置を提供する

【解決手段】 駆動素子である T F T 1 3 によって制御される透明画素電極 1 2 と、共通電極 1 6 の間に、透明画素電極上に接触して存在し電気活性を有し且つ電気化学的な酸化もしくは還元により変色するポリマー層 1 4 と、このポリマー層 1 4 と接触し着色剤を含有した高分子固体電解質層 1 5 とを介在させる。電気化学的な酸化もしくは還元により変色するため、コントラスト及び黒色濃度を高くすることができ、長時間褪色などが発生しない。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 駆動素子によって制御される第一の透明電極と、
前記透明電極上に接触して存在し電気活性を有し且つ電気化学的な酸化もしくは還元により変色する高分子材料層と、
前記高分子材料層と接触し着色剤を含有した高分子固体電解質層と、
前記第一の透明電極との間に前記高分子材料層と前記高分子固体電解質層を挟んでなる第二の電極とを有することを特徴とするエレクトロクロミック表示素子。

【請求項 2】 前記高分子材料層を構成する高分子材料が、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアズレン、または混合物であることを特徴とする請求項 1 記載のエレクトロクロミック表示素子。

【請求項 3】 前記高分子材料層を構成する高分子材料が、ピロール、アニリン、チオフェン、アズレン、またはそれらの誘導体を電気酸化重合して得られる重合体であることを特徴とする請求項 1 記載のエレクトロクロミック表示素子。

【請求項 4】 前記高分子固体電解質層を構成する高分子固体電解質が、骨格ユニットがそれぞれ $-(C-C-O)-$ 、 $-(C-C(CH_3)-O)-$ 、 $-(C-C-N)-$ 、若しくは $-(C-C-S)-$ であらわされるポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレンイミン、ポリエチレンスルフィド、若しくはこれらを主鎖構造として枝分かれを有する高分子材料、またはポリメチルメタクリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、またはこれらの混合物若しくは積層物であって金属塩若しくはアルキルアンモニウム塩を混合せしめたものであることを特徴とする請求項 1 記載のエレクトロクロミック表示素子。

【請求項 5】 前記高分子固体電解質層が複数の層からなり、前記着色剤が一部の層にだけ含まれていることを特徴とする請求項 1 記載のエレクトロクロミック表示素子。

【請求項 6】 前記高分子固体電解質層に水、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、スルフォラン、ジメトキシエタン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルフォキシド、またはこれらの混合物からなる可塑剤を添加したことを特徴とする請求項 1 記載のエレクトロクロミック表示素子。

【請求項 7】 前記着色剤が無機顔料若しくは有機顔料または色素であることを特徴とする請求項 1 記載のエレクトロクロミック表示素子。

【請求項 8】 前記無機顔料は二酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムのそれぞれの粉末からなることを特徴とする請求項 1 記載のエレ

クトロクロミック表示素子。

【請求項 9】 前記第一の透明電極は、 SnO_2 、 In_2O_3 あるいはこれらの混合物を主成分とすることを特徴とする請求項 1 記載のエレクトロクロミック表示素子。

【請求項 10】 前記第二の電極が金属薄膜であることを特徴とする請求項 1 記載のエレクトロクロミック表示素子。

【請求項 11】 前記第一の透明電極および前記第二の電極とは独立した第三の電極を有することを特徴とする請求項 1 記載のエレクトロクロミック表示素子。

【請求項 12】 前記第三の電極が前記第一の透明電極または前記第二の電極と同一の面内に電気的に絶縁された部材として配設されてなることを特徴とする請求項 1 記載のエレクトロクロミック表示素子。

【請求項 13】 駆動素子によって制御される第一の透明電極と、着色剤及び金属イオンを含有した高分子固体電解質層と、

前記第一の透明電極との間に前記高分子固体電解質層を挟んでなる第二の電極とを有することを特徴とするエレクトロデポジション型表示素子。

【請求項 14】 前記金属イオンがビスマス、銅、銀、リチウム、鉄、クロム、ニッケル、カドミウムの各イオンまたはそれらの組み合わせからなることを特徴とする請求項 1 記載のエレクトロデポジション型表示素子。

【請求項 15】 前記高分子固体電解質層を構成する高分子固体電解質が、骨格ユニットがそれぞれ $-(C-C-O)-$ 、 $-(C-C(CH_3)-O)-$ 、 $-(C-C-N)-$ 、若しくは $-(C-C-S)-$ であらわされるポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレンイミン、ポリエチレンスルフィド、若しくはこれらを主鎖構造として枝分かれを有する高分子材料、またはポリメチルメタクリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、またはこれらの混合物若しくは積層物であって金属塩若しくはアルキルアンモニウム塩を混合せしめたものであることを特徴とする請求項 1 記載のエレクトロデポジション型表示素子。

【請求項 16】 前記高分子固体電解質層が複数の層からなり、前記着色剤が一部の層にだけ含まれていることを特徴とする請求項 1 記載のエレクトロデポジション型表示素子。

【請求項 17】 前記高分子固体電解質層に水、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、スルフォラン、ジメトキシエタン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルフォキシド、またはこれらの混合物からなる可塑剤を添加したことを特徴とする請求項 1 記載のエレクトロデポジション型表示素子。

【請求項 18】 前記着色剤が無機顔料若しくは有機顔料または色素であることを特徴とする請求項 13 記載のエレクトロデポジション型表示素子。

【請求項 19】 前記無機顔料は二酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムのそれぞれの粉末からなることを特徴とする請求項 18 記載のエレクトロデポジション型表示素子。

【請求項 20】 前記第一の透明電極は、 SnO_2 、 In_2O_3 あるいはこれらの混合物を主成分とすることを特徴とする請求項 13 記載のエレクトロデポジション型表示素子。

【請求項 21】 前記第二の電極が金属薄膜であることを特徴とする請求項 13 記載のエレクトロデポジション型表示素子。

【請求項 22】 前記高分子固体電解質層と前記第二の電極の間にはイオンを導入及び放出できる材料層または電気化学的な酸化還元反応を生じさせる材料層を配設したことを特徴とする請求項 13 記載のエレクトロデポジション型表示素子。

【請求項 23】 前記材料層はカーボンを含むことを特徴とする請求項 22 記載のエレクトロデポジション型表示素子。

【請求項 24】 前記金属イオンが電析される際の成長阻害剤が前記高分子固体電解質層に含まれることを特徴とする請求項 13 記載のエレクトロデポジション型表示素子。

【請求項 25】 前記成長阻害剤は酸素原子または硫黄原子を有する基を備えていることを特徴とする請求項 13 記載のエレクトロデポジション型表示素子。

【請求項 26】 前記金属イオンが析出する際に、前記第一の透明電極及び前記第二の電極の何れでも起こりうる副反応を抑制するための還元剤または酸化剤が前記高分子固体電解質層に含まれることを特徴とする請求項 13 記載のエレクトロデポジション型表示素子。

【請求項 27】 前記電極間に通電される電気量を一平方 cm 当たり、5 mC 以上 20 mC 以下とすることを特徴とする請求項 13 記載のエレクトロデポジション型表示素子。

【請求項 28】 駆動素子によって制御される第一の透明電極と、前記透明電極上に接触して存在し電気活性を有し且つ電気化学的な酸化もしくは還元により変色する高分子材料層と、前記高分子材料層と接触し着色剤を含有した高分子固体電解質層と、前記第一の透明電極との間に前記高分子材料層と前記高分子固体電解質層を挟んでなる第二の電極とを有するエレクトロクロミック表示要素を複数個、面状に配列してなることを特徴とするエレクトロクロミック表示装置。

【請求項 29】 駆動素子によって制御される第一の透明電極と、着色剤及び金属イオンを含有した高分子固体電解質層と、前記第一の透明電極との間に前記高分子固

体電解質層を挟んでなる第二の電極とを有することを特徴とするエレクトロデポジション型表示要素を複数個、面状に配列してなることを特徴とするエレクトロデポジション型表示装置。

【請求項 30】 透明支持体上に透明画素電極及び駆動素子を形成する工程と、前記透明画素電極及び前記駆動素子が形成された前記透明支持体上に電気活性を有し且つ電気化学的な酸化もしくは還元により変色する高分子材料層と着色剤を含有した高分子固体電解質層を形成する工程と、前記透明画素電極と対向する共通電極を形成する工程とを有することを特徴とするエレクトロクロミック表示装置の製造方法。

【請求項 31】 透明支持体上に透明画素電極及び駆動素子を形成する工程と、前記透明画素電極及び前記駆動素子が形成された前記透明支持体上に金属イオンと着色剤を含有した高分子固体電解質層を形成する工程と、前記透明画素電極と対向する共通電極を形成する工程とを有することを特徴とするエレクトロデポジション型表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電気化学的な酸化、還元によって変色する材料を表示材料とするエレクトロクロミック表示素子、エレクトロデポジション型表示素子及びそれらを用いた表示装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

【0003】 近年、ネットワークの普及につれ従来印刷物の形状で配布されていた文書類が、いわゆる電子書類で配信されるようになってきた。さらに書籍や雑誌などもいわゆる電子出版の形で提供される場合が多くなりつつある。

【0004】 これらの情報を閲覧するために、従来行われているのは、コンピュータの CRT または液晶ディスプレイから読むことである。しかし発光型のディスプレイでは、人間工学的理由から疲労が著しく、長時間の読書には耐えられないことが指摘されている。また読む場所がコンピュータの設置場所に限られるという難点がある。

【0005】 最近ノート型コンピュータの普及で携帯型のディスプレイとして使えるものもあるが、発光型であるに加えて消費電力の関係で、これも数時間以上の読書に用いることはできない。近年、反射型液晶ディスプレイも開発され、これを用いれば低消費電力で駆動することができるが、液晶の無表示（白色表示）における反射率は 30% であり、これでは紙への印刷物に比べ著しく視認性が悪く、疲労が生じやすく、これも長時間の読書に耐えるものではない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 これらの問題点を解決

するために、最近、いわゆるペーパーライクディスプレイ、あるいは電子ペーパーと呼ばれるものが開発されつつある。これらは主に電気泳動法により着色粒子を電極間で移動させるか、二色性を有する粒子を電場で回転させることにより、着色させている。しかしこれらの方法では、粒子間の隙間が光を吸収し、その結果としてコントラストが悪くなり、また駆動する電圧を100V以上にしなければ実用上の書き込み速度(1秒以内)が得られないという難点がある。

【0007】電気化学的な作用に基づき発色を行うエレクトロクロミック表示装置(ECD)では、コントラストの高さという点では上記電気泳動方式などに比べて優れており、すでに調光ガラスや時計用ディスプレイに実用化されている。ところが、調光ガラスや時計用ディスプレイではそもそもマトリクス駆動の必要性が無いことから、電子ペーパーのようなディスプレイ用途には適用できず、また一般的に黒色の品位が悪く、反射率が低いものとどまっている。

【0008】また、電子ペーパーのようなディスプレイにおいては、その用途上、太陽光や室内光などの光に晒され続けることになるが、調光ガラスや時計用ディスプレイに実用化されているようなエレクトロクロミック表示装置では黒色の部分を形成するために、所要の有機材料が使用される。ところが、一般的に、有機材料は耐光性に乏しく、長時間使用した場合では褪色して黒色濃度が低下すると言う問題点が生ずる。また、表示装置として特公平4-73764号公報に記載されるマトリクス駆動のものも知られるが、駆動素子は液晶表示装置の一部を構成するに過ぎない。

【0009】本発明は、このような技術的な課題に鑑み、マトリクス駆動が可能であって、コントラスト及び黒色濃度を高くすることができるエレクトロクロミック表示素子及びエレクトロクロミック表示装置の提供を目的とする。

【0010】また、本発明は、前述の技術的な課題に鑑み、長時間使用した場合でも褪色なども問題が発生せず黒色濃度も高い値に維持することが可能なエレクトロクロミック表示素子及びエレクトロクロミック表示装置の提供を他の目的とする。

【0011】
【課題を解決するための手段】上述の課題を解決するため、本発明のエレクトロクロミック表示素子は、駆動素子によって制御される第一の透明電極と、前記透明電極上に接触して存在し電気活性を有し且つ電気化学的な酸化もしくは還元により変色する高分子材料層と、前記高分子材料層と接触し着色剤を含有した高分子固体電解質層と、前記第一の透明電極との間に前記高分子材料層と前記高分子固体電解質層を挟んでなる第二の電極とを有することを特徴とする。

【0012】前記構成のエレクトロクロミック表示素子

においては、第一の透明電極と第二の電極の間に通電することで、これら第一の透明電極と第二の電極の間に存在する高分子材料層に電気活性が生じて色が変化する。高分子材料層に接する高分子固体電解質層は着色剤を含有することから、高分子材料層に色の変化が生じた場合のコントラストを高くすることができる。第一の透明電極は駆動素子で制御されることから、当該素子を複数個配列することでマトリクス駆動が可能となる。

【0013】また、他の本発明のエレクトロデポジション型表示素子は、駆動素子によって制御される第一の透明電極と、着色剤及び金属イオンを含有した高分子固体電解質層と、前記第一の透明電極との間に前記高分子固体電解質層を挟んでなる第二の電極とを有することを特徴とする。

【0014】このような構成のエレクトロデポジション型表示素子においては、第一の透明電極と第二の電極の間に通電することで、これら第一の透明電極と第二の電極の間に存在する高分子固体電解質層に当該高分子固体電解質層が含有する金イオンによる電気化学的な析出が発生し、色の変色が生ずる。この高分子固体電解質層は着色剤を含有することから、色の変化が生じた場合のコントラストを高くすることができ、また、駆動素子によってマトリクス駆動も可能である。

【0015】さらに、前記本発明のエレクトロクロミック表示素子の構造を有するエレクトロクロミック表示要素若しくはエレクトロデポジション型表示素子の構造を有するエレクトロデポジション型表示要素を複数個、面状に配列してなることでエレクトロクロミック表示装置またはエレクトロデポジション型表示装置が構成される。

【0016】また、本発明のエレクトロクロミック表示装置若しくはエレクトロデポジション型表示装置の製造方法では、透明支持体上に透明画素電極及び駆動素子を形成する工程と、前記透明画素電極及び前記駆動素子が形成された前記透明支持体上に電気活性を有し且つ電気化学的な酸化もしくは還元により変色する高分子材料層と着色剤を含有した高分子固体電解質層を形成する工程若しくは金属イオンと着色剤を含有した高分子固体電解質層を形成する工程と、前記透明画素電極と対向する共通電極を形成する工程とを有することを特徴とする。

【0017】上述の製造方法により、エレクトロクロミック表示素子の構造を有するエレクトロクロミック表示要素若しくはエレクトロデポジション型表示素子の構造を有するエレクトロデポジション型表示要素を複数個、面状に配列してなるエレクトロクロミック表示装置若しくはエレクトロデポジション型表示装置を製造することができる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら、本発明の実施形態のエレクトロクロミック表示装置について

説明する。本実施形態のエレクトロクロミック表示装置は、エレクトロクロミック表示素子の構造を有するエレクトロクロミック表示要素を複数個、面状に配列してなる構造を有する。

【0019】〔第1の実施形態〕本実施形態のエレクトロクロミック表示装置は、図1及び図2に示すように、駆動素子であるTFT (Thin Film transistor) 13によって制御される第一の透明電極である透明画素電極12と、電気活性を有し且つ電気化学的な酸化もしくは還元により変色するポリマー層14と、このポリマー層14と接触し着色剤を含有した高分子固体電解質層15と、第一の透明電極に対向する第二の電極としての各画素に共通な共通電極16とを有するエレクトロクロミック表示素子を複数個、面状に配列してなることを特徴とする。

【0020】透明画素電極12とTFT 13は、各1つの組み合わせで1画素を構成するように形成されており、透明支持体11上に各画素がマトリクス状に配列されている。透明支持体11としては、石英ガラス板、白板ガラス板などの透明ガラス基板を用いることが可能であるが、これに限定されず、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレートなどのエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、酢酸セルロースなどのセルロースエステル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンーコヘキサフルオロプロピレンなどのフッ素ポリマー、ポリオキシメチレンなどのポリエーテル、ポリアセタール、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、メチルペンテンポリマーなどのポリオレフィン、及びポリイミドーアミドやポリエーテルイミドなどのポリイミドを例として挙げることができる。これら合成樹脂を支持体として用いる場合には、容易に曲がらないような剛性基板状にすることも可能であるが、可とう性を持ったフィルム状の構造体とすることも可能である。

【0021】透明画素電極12は、略矩形若しくは正方形パターンに形成された透明導電性膜からなり、図1に示すように、各画素間が分離されており、その一部には各画素ごとのTFT 13が配設されている。In₂O₃と

ポリマー	酸化電位 (vs. Li ⁺ /Li)	還元電位 (vs. Li ⁺ /Li)	クーロン効率
ポリピロール	2.85	2.6	99%以上
ポリアニリン	4.2	4.0	99%以上
ポリアズレン	3.6	3.2	99%以上
ポリチオフェン	4.5	3.6	96%
ポリインドール	3.8	3.5	95%
ポリカルバゾール	3.7	3.6	81%

この表に挙げられた高分子材料（ポリピロール、ポリアニリン、ポリアズレン、ポリチオフェン、ポリインドール、ポリカルバゾール）のなかでも特に好ましいものの1つはポリピロールである。これは、1) 酸化電位が低い、2) クーロン効率が高い、3) 酸化時の発色が黒

SnO₂の混合物、いわゆるITO膜やSnO₂またはIn₂O₃をコーティングした膜を用いることが好ましい。これらITO膜やSnO₂またはIn₂O₃をコーティングした膜にSnやSbをドーピングしたもののでも良く、MgOやZnOなどを用いることも可能である。

【0022】各画素ごとに形成されたTFT 13は図示しない配線によって選択され、対応する透明画素電極12を制御する。TFT 13は画素間のクロストークを防止するのに極めて有効である。TFT 13は例えば透明画素電極12の一角を占めるように形成されるが、透明画素電極12がTFT 13と積層方向で重なる構造であっても良い。TFT 13には、具体的には、ゲート線とデータ線が接続され、各ゲート線に各TFT 13のゲート電極が接続され、データ線には各TFT 13のソース・ドレインの一方が接続され、そのソース・ドレインの他方は透明画素電極12に電気的に接続される。なお、TFT 13以外の駆動素子は平面型ディスプレイに用いられているマトリクス駆動回路で、透明基板上に形成できるものであれば他の材料でもよい。

【0023】このような透明画素電極12とTFT 13は高分子材料層であるポリマー層14に接している。ポリマー層14は電気活性を有する高分子材料であってエレクトロクロミック材料によって構成される。ポリマー層14は電気化学的な酸化もしくは還元により変色する性質を有し、容量の対向電極の一方となる透明画素電極12に電位差が与えられた時に黒色に変色する。好適なポリマー層14としては、特に電解合成によって得られるいわゆる導電性高分子が好ましい。これは導電性があるため、電子の授受反応が速やかであり、着色及び消色の反応が速やかに行われるからである。好ましい高分子の例を次の表1に掲げる。また表にあげた高分子材料のほか、ピロール、チオフェン、アズレン、アニリンの誘導体を電解酸化重合して得られる高分子材料を用いてもよい。また、次の表1に掲げる高分子やその誘導体の組み合わせにかかる材料を使用することもできる。

【0024】

【表1】

い、4) 繰り返し寿命が長い、といった理由が挙げられる。酸化電位が低いものが好まれる理由は酸化電位が低い方が発色状態において安定だからである。またクーロン効率が高いものが望ましいとされる理由は、副反応がそれだけ抑えられていることを示しており、高いクー

ロン効率が100%に近いということは副反応が殆どおこっていないということであり、素子としての寿命が長くなることを意味する。酸化時の発色が黒いという点は、ドキュメントのディスプレイとしては重要な性質である。他のポリマーが緑色もしくは赤みがかった黒色であるのに対し、ポリピロールは完全な酸化時には黒色である。このためポリピロールを採用することで、黒色濃度を高くすることができ、コントラストを良くできることになる。更に繰り返し寿命が長いのもポリピロールの有益な特徴の1つである。

【0025】この発色を行うポリマー層14に接するように高分子固体電解質層15が形成されている。高分子固体電解質層15を構成する高分子固体電解質とエレクトロクロミック材料である高分子材料を複合して形成すると、発色及び消色に伴った高分子材料の体積変化による電極からの脱落や微粉化が生じにくくなり、耐久性が増すので好ましい。

【0026】高分子固体電解質層15を構成する高分子固体電解質に用いるマトリクス(母材)用高分子としては、骨格ユニットがそれぞれ $-(C-C-O)_n-$ 、 $-(C-C(CH_3)-O)_n-$ 、 $-(C-C-N)_n-$ 、若しくは $-(C-C-S)_n-$ であらわされるポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレンイミン、ポリエチレンスルフィドが挙げられる。これらを主鎖構造として、枝分があってもよい。また、ポリメチルメタクリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネートなども好ましい。

【0027】高分子固体電解質層15を形成する際には、前記マトリクス用高分子に所要の可塑剤を加えるのが好ましい。好ましい可塑剤としては、マトリクスポリマーが親水性の場合には、水、エチルアルコール、イソプロピルアルコールおよびこれらの混合物等が好ましく、疎水性の場合にはプロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、スルフォラン、ジメトキシエタン、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ジメチルフォルムアミド、ジメチルスルフォキシド、ジメチルアセトアミド、 n -メチルピロリドンおよびこれらの混合物が好ましい。

【0028】高分子固体電解質は前記マトリクス用高分子に電解質を溶解せしめて形成されるが、その電解質としては、リチウム塩、例えばLiCl、LiBr、LiI、LiBF₄、LiClO₄、LiPF₆、LiCF₃SO₃などや、カリウム塩、例えばKCl、KI、KBrなどや、ナトリウム塩、例えばNaCl、NaI、NaBr、或いはテトラアルキルアンモニウム塩、例えば、ほうフッ化テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、ほうフッ化テトラブチルアンモニウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムハライドなどを挙げることができ

る。上述の4級アンモニウム塩のアルキル鎖長は不揃いでも良い。

【0029】高分子固体電解質とエレクトロクロミック材料である高分子材料を複合して形成すると、発色及び消色に伴う高分子材料の体積変化による電極からの脱落や微粉化が生じにくくなり、耐久性が増すので好ましい。この高分子固体電解質は、第一の電極上にあらかじめ高分子固体電解質層を適当な方法で形成した後、これをピロールモノマーを含む電析槽に入れて電解酸化重合することにより得られる。

【0030】高分子固体電解質層15にはコントラストを向上させるために着色剤が含まれる。前述のようにポリマー層14の発色が黒色の場合には、背景色としては白色の隠蔽性の高い材料が導入される。このような材料として、例えば、着色用の白色粒子が用いられ、着色用の白色粒子としては二酸化チタン、炭酸カルシウム、シリカ、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムを使用することができる。

【0031】この着色剤を混ぜる割合としては、無機粒子による場合、約1~20wt%が好ましく、より好ましくは約1~10wt%であり、さらに好ましくは約5~10wt%である。これは酸化チタンなどの無機の白色粒子は、高分子への溶解性はなく分散するだけであって、混合する割合が増え、無機粒子が凝集する結果、光学濃度が不均一になってしまう。また、無機粒子にはイオン導電性がないため、混合割合の増加は高分子固体電解質の導電性の低下を招く。両者を考慮すると、混合割合の上限はおおよそ20wt%である。

【0032】無機粒子を着色剤として混ぜる場合、高分子固体電解質層15の膜厚は、20 μ m~200 μ mであることが好ましく、高分子固体電解質層15の膜厚は、より好ましくは50 μ m~150 μ mであり、さらに好ましくは70 μ m~150 μ mである。薄い方が電極間の抵抗が小さくなるので発色・消色時間の低減や消費電力の低下につながり好ましい。しかし、20 μ m以下になると、機械的強度が低下して、ピンホールや亀裂が生じて好ましくない。また、あまり薄い場合には白色粒子の混合量が少なくなるため、白色性(光学濃度)が十分でなくなることになる。

【0033】着色剤を混ぜる割合としては、色素による場合では、10wt%でも良い。これは色素の発色効率は無機粒子に比べてはるかに高いためである。従って、電気化学的に安定した色素であれば、少ない量でもコントラストを出すことができる。通常は、色素として油溶性染料が好ましい。

【0034】第一の透明電極と対向する側には、第二の電極として共通電極16が形成される。この共通電極16は、電気化学的に安定な金属であれば何でもよいが、好ましいのは白金、クロム、アルミニウム、コバルト、パラジウムなどであり、支持体17上に金属膜などの良

導体からなる膜を成膜することで作成できる。更に主反応に用いる金属を予め或いは随時十分に補うことができる。カーボンを共通電極として使用可能である。そのためのカーボンを電極上に担持させる方法として、樹脂を用いてインク化し、基板面に印刷する方法がある。カーボンを使用することで、電極の低価格化を図ることができる。

【0035】支持体 17 としては、透明である必要はなく、共通電極 16 や高分子固体電解質層 15 を確実に保持できる基板やフィルムなどを用いることができる。例示すると、石英ガラス板、白板ガラス板などのガラス基板、セラミック基板、紙基板、木材基板を用いることが可能であるが、これに限定されず、合成樹脂基板として、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレートなどのエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、酢酸セルロースなどのセルロースエステル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンーコヘキサフルオロプロピレンなどのフッ素ポリマー、ポリオキシメチレンなどのポリエーテル、ポリアセタール、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、メチルペンテンポリマーなどのポリオレフィン、及びポリイミドやポリアミドやポリエーテルイミドなどのポリイミドを例として挙げることができる。これら合成樹脂を支持体として用いる場合には、容易に曲がらないような剛性基板状にすることも可能であるが、可とう性を持ったフィルム状の構造体とすることも可能である。共通電極 16 に十分な剛性がある場合には、支持体 17 を設けなくとも良い。

【0036】図 2 に示すように、第一の透明電極側と第二の電極を対向させるために、両支持体 11、17 を保持する封着樹脂部 18 が周囲に形成される。この封着樹脂部 18 によって両支持体 11、17 とこれらの間に配設された透明画素電極 12 と TFT 13、ポリマー層 14、高分子固体電解質層 15、共通電極 16 が確実に保持されることになる。

【0037】上述の構造によれば、本実施形態のエレクトロクロミック表示装置においては、TFT 13 を用いてマトリクス駆動が可能であり、ポリマー層 14 の材料を選択することでコントラスト及び黒色濃度を高くすることができる。

【0038】【第 2 の実施形態】図 3 及び図 4 に示すように、本実施形態のエレクトロデポジション型表示装置は、駆動素子である TFT (Thin Film transistor) 23 によって制御される第一の透明電極である透明画素電極 22 と、金属イオンと着色剤を含有した高分子固体電解質層 25 と、第一の透明電極に対向する第二の電極としての各画素に共通な共通電極 26 とを有するエレクトロデポジション型表示素子を複数個、面状に配列してなることを特徴とする。

【0039】本実施形態のエレクトロデポジション型表

示装置は、透明画素電極 22 と TFT 23 は、各 1 つの組み合わせで 1 画素を構成するように形成されており、透明支持体 21 上に各画素がマトリクス状に配列されている。透明支持体 21 としては、第 1 の実施形態と同様に、石英ガラス板、白板ガラス板などの透明ガラス基板を用いることが可能であるが、これに限定されず、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレートなどのエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、酢酸セルロースなどのセルロースエステル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンーコヘキサフルオロプロピレンなどのフッ素ポリマー、ポリオキシメチレンなどのポリエーテル、ポリアセタール、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、メチルペンテンポリマーなどのポリオレフィン、及びポリイミドやポリアミドやポリエーテルイミドなどのポリイミドを例として挙げることができる。これら合成樹脂を支持体として用いる場合には、容易に曲がらないような剛性基板状にすることも可能であるが、可とう性を持ったフィルム状の構造体とすることも可能である。

【0040】透明画素電極 22 は、略矩形若しくは正方形パターンに形成された透明導電性膜からなり、図 3 に示すように、各画素間が分離されており、その一部には各画素ごとの TFT 23 が配設されている。In₂O₃と SnO₂の混合物、いわゆる ITO 膜や SnO₂または In₂O₃をコーティングした膜を用いることが好ましい。これら ITO 膜や SnO₂または In₂O₃をコーティングした膜に Sn や Sb をドーピングしたものでも良く、MgO や ZnO などを用いることも可能である。

【0041】各画素ごとに形成された TFT 23 は図示しない配線によって選択され、対応する透明画素電極 22 を制御する。TFT 23 は画素間のクロストークを防止するのに極めて有効である。TFT 23 は例えば透明画素電極 22 の一角を占めるように形成されるが、透明画素電極 22 が TFT 23 と積層方向で重なる構造であっても良い。TFT 23 には、具体的には、ゲート線とデータ線が接続され、各ゲート線に各 TFT 13 のゲート電極が接続され、データ線には各 TFT 23 のソース・ドレインの一方が接続され、そのソース・ドレインの他方は透明画素電極 22 に電気的に接続される。なお、TFT 23 以外の駆動素子は平面型ディスプレイに用いられているマトリクス駆動回路で、透明基板上に形成できるものであれば他の材料でもよい。

【0042】本実施形態のエレクトロデポジション型表示装置においては、高分子固体電解質層 25 に金属イオンが含有され、その金属イオンが変色に用いられる。変色のために用いられる金属イオンは変色、電気化学的な析出、いわゆる電解めっきとその逆反応である溶出が可逆的に行われて表示が行われる。このような電気化学的な析出と溶出によって発色と消色を行うことのできる金属イオンとしては、特に限定されるものではないが、金

属イオンとして、ビスマス、銅、銀、リチウム、鉄、クロム、ニッケル、カドミウムの各イオンまたはそれらの組み合わせからなるイオンを例示することができ、また、特に好ましい金属イオンはビスマス、銀である。ビスマスや銀が好適である理由は可逆的な反応を容易にす

【0043】金属イオンを含有する高分子固体電解質層25を構成する高分子固体電解質に用いるマトリクス(母材)高分子としては、骨格ユニットがそれぞれ—(C-C-O)—、—(C-C(CH₃)-O)—、—(C-C-N)—、若しくは—(C-C-S)—であらわされるポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレンイミン、ポリエチレンスルフィドが挙げられる。これらを主鎖構造として、枝分があってもよい。また、ポリメチルメタクリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネートなども好ましい。

【0044】高分子固体電解質層25を形成する際には、前記マトリクス用高分子に所要の可塑剤を加えるのが好ましい。好ましい可塑剤としては、マトリクスポリマーが親水性の場合には、水、エチルアルコール、イソプロピルアルコールおよびこれらの混合物等が好ましく、疎水性の場合にはプロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、スルフォラン、ジメトキシエタン、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ジメチルフォルムアミド、ジメチルスルフォキシド、ジメチルアセトアミド、n-メチルピロリドンおよびこれらの混合物が好ましい。

【0045】高分子固体電解質は前記マトリクス用高分子に支持電解質を溶解せしめて形成されるが、その電解質としては、リチウム塩、例えばLiCl、LiBr、LiI、LiBF₄、LiClO₄、LiPF₆、LiCF₃SO₃などや、カリウム塩、例えばKCl、KI、KBrなどや、ナトリウム塩、例えばNaCl、NaI、NaBr、或いはテトラアルキルアンモニウム塩、例えば、ほうフッ化テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、ほうフッ化テトラブチルアンモニウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムハライドなどを挙げることができる。上述の4級アンモニウム塩のアルキル鎖長は不揃いでもよい。

【0046】高分子固体電解質層25にはコントラストを向上させるために着色剤が含有される。前述のように金属イオンの発色が黒色の場合には、背景色としては白色の隠蔽性の高い材料が導入される。このような材料として、例えば、着色用の白色粒子が用いられ、着色用の白色粒子としては二酸化チタン、炭酸カルシウム、シリカ、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムを使用することができる。また、着色のための色素を用いることもで

きる。

【0047】この着色剤を混ぜる割合としては、無機粒子による場合、約1~20wt%が好ましく、より好ましくは約1~10wt%であり、さらに好ましくは約5~10wt%である。無機粒子を着色剤として混ぜる場合、高分子固体電解質層25の膜厚は、20μm~200μmであることが好ましく、高分子固体電解質層25の膜厚は、より好ましくは50μm~150μmであり、さらに好ましくは70μm~150μmである。これらの理由については、前述の第1の実施形態の説明と同じであるため、ここでは重複した説明を省略する。

【0048】色素系の着色剤を混ぜる割合は10wt%でも良い。これは色素の発色効率は無機粒子に比べてはるかに高いためである。従って、電気化学的に安定した色素であれば、少ない量でもコントラストを出すことができる。通常は、色素として油溶性染料が好ましい。

【0049】第一の透明電極と対向する側には、第二の電極として共通電極26が形成される。この共通電極26は、電気化学的に安定な金属であれば何でもよいが、好ましいのは白金、クロム、アルミニウム、コバルト、パラジウムなどであり、支持体27上に金属膜などの良導体からなる膜を成膜することで作成できる。更に主反応に用いる金属を予め或いは随時十分に補うことができれば、カーボンを通電極として使用可能である。そのためのカーボンを電極上に担持させる方法として、樹脂を用いてインク化し、基板面に印刷する方法がある。カーボンを使用することで、電極の低価格化を図ることができる。

【0050】支持体27としては、透明である必要はなく、共通電極26や高分子固体電解質層25を確実に保持できる基板やフィルムなどを用いることができ、材料としては、第1の実施形態の支持体17と同様の構成とすることができる。また、図4に示すように、第一の透明電極側と第二の電極を対向させるために、両支持体11、17を保持する封着樹脂部28が周囲に形成される。この封着樹脂部28によって両支持体21、27とこれらの間に配設された透明画素電極22とTF23、高分子固体電解質層25、共通電極26が確実に保持されることになる。

【0051】上述の構造によれば、本実施形態のエレクトロデポジション型表示装置においては、TF23を用いてマトリクス駆動が可能であり、高分子固体電解質層25に含有された金属イオンを利用してコントラスト及び黒色濃度を高くすることができる。

【0052】【第3の実施形態】本実施形態は、第1の実施形態のエレクトロクロミック表示装置を製造する方法であり、図5の(a)乃至(c)及び図6の(d)乃至(f)を参照しながら工程順に説明する。

【0053】まず、図5の(a)に示すように、ガラス基板などの透明支持体31上に、ITO膜からなる透明

画素電極 32 と、薄膜トランジスタ 33 とが画素毎に形成される。薄膜トランジスタ 33 は公知の半導体製造技術を用いて形成され、ITO 膜は蒸着、スパッタリングなどの方法によって形成される。これら透明画素電極 32 と、薄膜トランジスタ 33 は画素ごとに形成され、各画素は透明支持体 31 上にマトリクス状に配列されている。

【0054】このように透明支持体 31 上に透明画素電極 32 と薄膜トランジスタ 33 を形成した後、駆動回路 34 に接続可能なリード部が形成され、図 5 の (b) に示すように、全体が電析槽 35 内の電析液 36 に浸される。この電析液 36 はポリピロールなどのポリマー層を電析させるための液体である。駆動回路 34 によって、各透明画素電極 32 に通電して各透明画素電極 32 上にポリピロールなどの図示しないポリマー層を電析させる。この時、各透明画素電極 32 は電析液 36 を介在させながら電析用電極 37 に対向する。続いて、変色用の高分子材料（この場合はピロール）を含まない電析槽内の電析液に再度浸して、ポリマー層を脱ドープして一旦透明画素電極 32 の上を透明に戻す。次いで、透明支持体 31 を電析液から取り出して、エタノールで洗浄した後、真空乾燥される。

【0055】次に、図 5 の (c) に示すように、透明支持体 31 上に高分子固体電解質層 38 が形成される。まず、高分子固体電解質層 38 のマトリクス（母材）用高分子となる合成樹脂と電解質を構成する材料例えばリチウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、或いはテトラアルキルアンモニウム塩などの材料が混合され、更に着色材として白色粒子が分散されて調整される。この高分子固体電解質材料が塗布されて高分子固体電解質層 38 が形成される。

【0056】これと平行して、ポリエチレンテレフタレートフィルムからなる支持体 40 上に、所要の膜厚のパラジウム膜からなる共通電極 39 が形成される。この支持体 40 上の共通電極 39 は、図 6 の (d) に示すように、共通電極 39 側が未硬化の高分子固体電解質層 38 に圧着され、図 6 の (e) に示すように、貼り合わされる。この貼り合わせ後、減圧乾燥させてゲル化した高分子固体電解質層を支持体 40 と透明支持体 31 の間に形成する。そして、貼り合わせの端部に、図 6 の (f) に示すように、封着部材 41 が取り付けられ、エレクトロクロミック表示装置が完成する。

【0057】本実施形態においては、電気活性なポリマー層が、電析槽 35 の電析液 36 に浸し通電することで被着されるため、透明画素電極 32 上にポリマー層が形成され、その上に高分子固体電解質層 38 が複合するように形成される。このためポリマー層の脱落等が防止され、透明画素電極 32 上に重点的に形成できる。

【0058】〔第 4 の実施形態〕本実施形態は、第 1 の実施形態のエレクトロクロミック表示装置を製造する方

法の他の例であって第 3 の実施形態の変形例である。本実施形態を図 7 の (a) 乃至 (c) を参照しながら工程順に説明する。

【0059】まず、第 3 の実施形態の製造方法と同様に、図 7 の (a) に示すように、ガラス基板などの透明支持体 31 上に、ITO 膜からなる透明画素電極 32 と、薄膜トランジスタ 33 とが画素毎に形成される。薄膜トランジスタ 33 は公知の半導体製造技術を用いて形成され、ITO 膜は蒸着、スパッタリングなどの方法によって形成される。これら透明画素電極 32 と、薄膜トランジスタ 33 は画素ごとに形成され、各画素は透明支持体 31 上にマトリクス状に配列されている。なお、後の工程で駆動回路に接続可能なリード部（図示しない）も形成される。

【0060】次に、図 7 の (b) に示すように、透明支持体 31 上に高分子固体電解質層 38 が形成される。まず、高分子固体電解質層 38 のマトリクス（母材）用高分子となる合成樹脂と電解質を構成する材料例えばリチウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、或いはテトラアルキルアンモニウム塩などの材料が混合され、更に着色材として白色粒子が分散されて調整される。この高分子固体電解質材料が塗布されて高分子固体電解質層 38 が形成される。この段階で、高分子固体電解質層 38 は乾燥されゲル化される。

【0061】透明支持体 31 上の高分子固体電解質層 38 は乾燥されゲル化されたところで、図 7 の (c) に示すように、全体が電析槽 35 内の電析液 36 に浸される。この電析液 36 はポリピロールなどのポリマー層を電析させるための液体である。駆動回路 34 によって、各透明画素電極 32 に通電して各透明画素電極 32 上にポリピロールなどの図示しないポリマー層を電析させる。この時、各透明画素電極 32 は電析液 36 を介在させながら電析用電極 37 に対向する。この電析の後、直ちに第二の電極である支持体と共通電極側が貼り合わせられ、図 6 の (d) 乃至 (f) に示す工程を経て、エレクトロクロミック表示装置が完成する。

【0062】〔第 5 の実施形態〕本実施形態は、第 2 の実施形態のエレクトロデポジション型表示装置を製造する方法であり、図 8 の (a) 乃至 (c) 及び図 9 の (d) 乃至 (e) を参照しながら工程順に説明する。

【0063】まず、図 8 の (a) に示すように、ガラス基板などの透明支持体 51 上に、ITO 膜からなる透明画素電極 52 と、薄膜トランジスタ 53 とが画素毎に形成される。薄膜トランジスタ 53 は公知の半導体製造技術を用いて形成され、ITO 膜は蒸着、スパッタリングなどの方法によって形成される。これら透明画素電極 52 と、薄膜トランジスタ 53 は画素ごとに形成され、各画素は透明支持体 51 上にマトリクス状に配列されている。

【0064】このように透明支持体 51 上に透明画素電

極52と薄膜トランジスタ53を形成した後、図8の(b)に示すように、透明支持体51上に高分子固体電解質層54が形成される。この高分子固体電解質層54の形成工程においては、先ず、高分子固体電解質層54のマトリクス(母材)用高分子となる合成樹脂と電解質を構成する材料例えばリチウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、或いはテトラアルキルアンモニウム塩などの材料と共に、塩化ビスマスなどの金属イオンの生成剤が混合され、更に着色材として白色粒子が分散されて調整される。この高分子固体電解質材料が塗布されて高分子固体電解質層54が形成される。

【0065】これと平行して、ポリエチレンテレフタレートフィルムからなる支持体56上に、図8の(c)に示すように、所要の膜厚のパラジウム膜からなる共通電極55が形成される。この支持体56上の共通電極55は、共通電極55側が未硬化の高分子固体電解質層54に圧着され、図8の(d)に示すように、貼り合わされる。この貼り合わせ後、減圧乾燥させてゲル化した高分子固体電解質層を支持体56と透明支持体51の間に形成する。そして、貼り合わせの端部に、図8の(e)に示すように、封着部材57が取り付けられ、エレクトロデポジション型表示装置が完成する。

【0066】本実施形態においては、高分子固体電解質層54の調整段階で、電解質と共に金属イオンが導入される。したがって、比較的簡単な工程で、高分子固体電解質層54と変色する材料が組み合わされることになり、製造上も容易に製造できる。

【0067】[第6の実施形態] 本実施形態のエレクトロクロミック表示装置またはエレクトロデポジション型表示装置は、第三の電極として、第一の透明電極および第二の電極(共通電極)とは独立した電位検知電極64、65が形成される例である。これら電位検知電極64、65は、透明支持体上の透明画素電極または共通電極と同一の面内に電氣的に絶縁された部材として配設されてなり、透明支持体上の透明画素電極または共通電極の電位を検知するのに用いられる。

【0068】図10は第一の透明電極側の平面図である。透明支持体61上には、画素毎に透明画素電極63と駆動素子としてのTFT62が形成されており、各画素はマトリクス状に配されている。透明画素電極の電位を検知するための電位検知電極64は、各画素の間のスペースに略十字状のパターンで形成されており、その端部(図中黒丸でしめす。)は厚さ約1000nmの銀又はアルミニウム電極となっている。端部をつなぐ線の部分は幅約1μm程度の銀又はアルミニウム線状配線部とされる。この電位検知電極64は透明画素電極63と同一の面内に電氣的に絶縁された部材として形成されることから、透明画素電極63の電位を正確にモニターすることができ、従って、透明画素電極63で生じている反応を検知できる。電位検知電極64の材質としては、反

応に全く関与しない媒質中への自然溶出がない安定した金属材料を選ぶことが好ましく、第二の電極と同様な白金、クロム、アルミニウム、コバルト、パラジウム、銀などを選ぶことができる。

【0069】図11は第二の電極側の平面図である。支持体66上には共通電極67が形成されているが、逆π字状のパターンで、電位検知電極65が形成されている。この電位検知電極65は共通電極67と同一の面内に電氣的に絶縁された部材として形成されることから、共通電極67の電位を正確にモニターすることができ、従って、共通電極67で生じている反応を検知できる。電位検知電極65の材質としては、反応に全く関与しない媒質中への自然溶出がない安定した金属材料を選ぶことが好ましく、第二の電極と同様な白金、クロム、アルミニウム、コバルト、パラジウム、銀などを選ぶことができる。また、電位検知電極65は共通電極67と同一の面内に同一の材料で形成できるため、電位検知電極65と共通電極67の間をパターンニングすることで容易に形成可能である。

【0070】図12は電位検知電極76を備えたエレクトロクロミック表示装置またはエレクトロデポジション型表示装置の回路図である。TFT74と透明画素電極75からなる画素がマトリクス状に配されており、容量の対向電極側が共通電極となる。各画素を選択するためのデータ線駆動回路72、72aとゲート線駆動回路73が設けられており、それぞれ所定のデータ線78とゲート線77が信号制御部71からの信号によって選択される。信号制御部71からは電位検知電極76が接続するように構成されており、電位検知電極76からの信号によって画素部分の電位をモニターすることができる。すなわち、電位検知電極76の材質としては、反応に全く関与しない媒質中への自然溶出がない安定した金属材料が選択され、エレクトロクロミックまたは金属析出溶解の主反応の進み具合を正確にモニターすることができる。この電位検知電極76を用いたモニターから、十分な析出や電気化学反応が行われたところでそれ以上の反応を止めることができる。

【0071】

【実施例】以下実施例によりその製造方法と共に詳しく説明する。これら実施例をもって本発明の効果を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0072】[実施例1]

(表示極の作成) 厚さ1.5mmで10cm×10cmのガラス基板上に、150μmピッチで平面的に配列されたITO膜とTFT(Thin Film transistor)を公知の方法により作成した。この基板から公知の方法により駆動回路につながるリード部を形成し、次いで全体を電析槽内に設置した(図5の(b)参照)。電析液は、プロピレンカーボネート中に、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレーを1M、ピロールを0.1M溶解せ

しめて得た。次いで、駆動回路より各画素に、 $0.2\mu\text{A}$ の電流を通電電流量が $20\mu\text{C}$ となるまで通電した。各ITO上には黒色のポリピロールが電析した。

【0073】次いで、該ガラス基板をプロピレンカーボネート中に、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを含む電解液を含む電解槽内に設置し、各画素電極を Ag^+/Ag 参照電極に対して -1V に設定し、電解重合時にポリピロール中にドーピングされたイオンを脱ドーブした。ポリピロールはやや黄色10 がかかった透明に変化した。次いで、この基板を取り出しエタノールで洗浄した後、真空乾燥した。

【0074】（高分子固体電解質の調整と塗布）分子量約35万のポリフッ化ビニリデン1重量部をプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの1:1混合溶媒10重量部、ほうふっ化テトラブチルアンモニウム1.7重量部を混合し、 120°C に過熱して、均一溶液を調整した。ついでこれに平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の二酸化チタン0.2重量部を添加し、ホモジナイザーで、これを均一に分散せしめた。これを上記ガラス基板の上にドクターブレードにより厚さ $60\mu\text{m}$ で塗布したのち、次に説明する第2の電極である共通電極を直ちに貼り合わせ、これを 110°C 、 0.1Mpa で1時間減圧乾燥し、ゲル化した高分子固体電解質を二つの電極間に形成した。次いで貼り合わせの端面を接着剤によって封止した。

【0075】（第2の電極（対極、共通電極））厚さ 0.5mm で $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ の大きさのポリエチレンテレフタレートフィルム上にスパッタリングによって厚さ3000Åのパラジウム膜を形成した。これを上記高分子固体電解質の塗布後ただちに圧着した。

【0076】（駆動と表示特性の評価）公知のアクティブマトリクス駆動回路により、発色時には1画素あたり $5\mu\text{C}$ の電流量で表示極を酸化し、消色時には同一電流量で還元することにより、黒色表示と無色（白色）表示とを切り替えた。無色（白色）時の反射率は70%であり、発色（黒色）時の表示部の光学濃度（OD）は約1.3（反射率5%）であった。したがって反射率のコントラストとしては1:12が得られた。発色状態に置いた後、回路を開放して放置したところ、1週間後の表示部の光学濃度は約1.0であり、メモリー性を有していた。発色、消色のサイクルを繰り返し行ったところ、発色時の黒色濃度が1.0以下になるまでの繰り返しサイクル回数は約800万回であった。

【0077】〔実施例2〕あらかじめ高分子固体電解質をTF基板に塗布し、実施例1と同様に乾燥してゲル化した後、これを電析槽に入れ、実施例1と同様にして、通電したところ、ITO電極上にポリピロールが高分子固体電解質のマトリクスポリマーと複合化された状態で析出した。電析槽から取り出し、ただちに対極（第2の電極）を貼り合わせ、同様の条件で減圧乾燥した。

【0078】以後、実施例1と同様に駆動し評価したところ、繰り返しサイクル回数は約3000万回であり、他の特性は同様であった。

【0079】〔実施例3〕

（表示極の作成及び高分子固体電解質の調整と塗布）厚さ 1.5mm で $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ のガラス基板上に、 $150\mu\text{m}$ ピッチで平面的に配列されたITO膜とTF（Thin Film transistor）を公知の方法により作成した。次いで、分子量約35万のポリフッ化ビニリデン1重量部を水とイソプロピルアルコールの1:1混合溶媒10重量部、臭化リチウム1.7重量部、塩化ビスマス1.7重量部を混合し、 120°C に過熱して均一溶液を調整した。これに平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の二酸化チタン0.2重量部を添加し、ホモジナイザーで、これを均一に分散せしめた。これを上記ガラス基板の上にドクターブレードにより厚さ $60\mu\text{m}$ で塗布したのち、次に説明する第2の電極である共通電極を直ちに貼り合わせ、これを 110°C 、 0.1Mpa で1時間減圧乾燥し、ゲル化した高分子固体電解質を二つの電極間に形成した。次いで貼り合わせの端面を接着剤によって封止した。

【0080】（第2の電極（対極、共通電極））厚さ 0.5mm で $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ の大きさのポリエチレンテレフタレートフィルム上にスパッタリングによって厚さ3000Åのパラジウム膜を形成した。これを上記高分子固体電解質の塗布後ただちに圧着した。

【0081】（駆動と表示特性の評価）公知のアクティブマトリクス駆動回路により、発色時には1画素あたり $5\mu\text{C}$ の電流量で表示極を酸化し、消色時には同一電流量で還元することにより、黒色表示と無色（白色）表示とを切り替えた。無色（白色）時の反射率は70%であり、発色（黒色）時の表示部の光学濃度（OD）は約0.8（反射率13%）であった。したがって反射率のコントラストとしては1:5が得られた。発色状態に置いた後、回路を開放して放置したところ、1週間後の表示部の光学濃度に特に変化はなく、メモリー性を有していた。発色、消色のサイクルを繰り返し行ったところ、発色時の黒色濃度が1.0以下になるまでの繰り返しサイクル回数は約8000万回であった。

【0082】〔実施例4〕高分子固体電解質をポリフッ化ビニリデンクロライド、 LiBF_4 、 AgClO_4 の混同物とする以外は実施例3と同様の条件で作成した。以後、実施例3と同様に駆動し評価したところ、繰り返しサイクル回数は約3000万回であり、他の特性は同様であった。

【0083】〔実施例5〕エレクトロデポジション型表示装置における画素電極への通電電流量と析出した銀による画素の着色濃度（光学濃度）の関係について計測した。その計測結果を図13に示す。一般に視認性のよい文字を得るためには、文字部の濃度が少なくとも光学濃度（OD）で1.0以上、好ましくは1.5以上が必要で

ある。従って、図 13 に示す結果から、必要な通電電流量はおよそ $5 \text{ mC}/\text{cm}^2$ 以上、好ましくは $10 \text{ mC}/\text{cm}^2$ 以上であることが分かる。この範囲以下の電流量の場合、文字が薄くて読みにくいというような問題が生ずる。光学濃度が 1.5 を超える場合では、十分な視認性が得られるものの、これ以上濃度を高くしても人間の感覚としては飽和しているために、余り視認性は向上しない。しかも光学濃度が 1.5 を超える場合では、多量に銀などの金属が析出することになるため、逆反応（消色反応）が完全に起こらず、消え残りが発生してしまう。従って、通電電流量は $20 \text{ mC}/\text{cm}^2$ 以下が好ましい。

【0084】

【発明の効果】上述の構造によれば、本発明のエレクトロクロミック表示素子および表示装置は、各画素毎に形成された駆動素子によってマトリクス駆動が可能であり、高分子固体電解質に接して電気化学的な酸化、還元によって発色する高分子材料を用いていることから、コントラスト及び黒色濃度を高くすることができる。

【0085】また、本発明のエレクトロデポジション型表示素子および表示装置は、金属イオンを含有する高分子固体電解質を用いていることから、長時間使用した場合でも褪色なども問題が発生せず黒色濃度も高い値に維持することが可能である。

【0086】また、本発明のエレクトロクロミック表示装置若しくはエレクトロデポジション型表示装置の製造方法によれば、上述の構造のエレクトロクロミック表示装置若しくはエレクトロデポジション型表示装置を容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の第 1 の実施形態のエレクトロクロミック表示装置の部分斜視図である。

【図 2】本発明の第 1 の実施形態のエレクトロクロミック表示装置の断面図である。

【図 3】本発明の第 2 の実施形態のエレクトロデポジション型表示装置の部分斜視図である。

【図 4】本発明の第 2 の実施形態のエレクトロデポジション型表示装置の断面図である。

【図 5】本発明の第 3 の実施形態のエレクトロクロミック表示装置の製造方法の工程断面図であり、(a) は TFT 及び透明画素電極の形成工程までの工程断面図であり、(b) は電析槽への浸漬工程までの工程断面図であり、(c) は高分子固体電解質層の形成工程までの工程断面図である。

【図 6】本発明の第 3 の実施形態のエレクトロクロミック表示装置の製造方法であり且つ図 5 の続きの工程断面図であって、(d) は支持体の圧着工程までの工程断面図であり、(e) は貼り合わせ工程までの工程断面図であり、(c) は封着部材の取り付け工程までの工程断面図である。

【図 7】本発明の第 4 の実施形態のエレクトロクロミック表示装置の製造方法の工程断面図であり、(a) は TFT 及び透明画素電極の形成工程までの工程断面図であり、(b) は高分子固体電解質層の形成工程までの工程断面図であり、(c) は電析槽への浸漬工程までの工程断面図である。

【図 8】本発明の第 5 の実施形態のエレクトロデポジション型表示装置の製造方法の工程断面図であり、(a) は TFT 及び透明画素電極の形成工程までの工程断面図であり、(b) は高分子固体電解質層の形成工程までの工程断面図であり、(c) は支持体の圧着工程までの工程断面図である。

【図 9】本発明の第 5 の実施形態のエレクトロデポジション型表示装置の製造方法であり且つ図 8 の続きの工程断面図であって、(d) は貼り合わせ工程までの工程断面図であり、(e) は封着部材の取り付け工程までの工程断面図である。

【図 10】本発明の第 6 の実施形態のエレクトロクロミック表示装置またはエレクトロデポジション型表示装置の透明画素電極側の構造の平面図である。

【図 11】本発明の第 6 の実施形態のエレクトロクロミック表示装置またはエレクトロデポジション型表示装置の共通電極側の構造の平面図である。

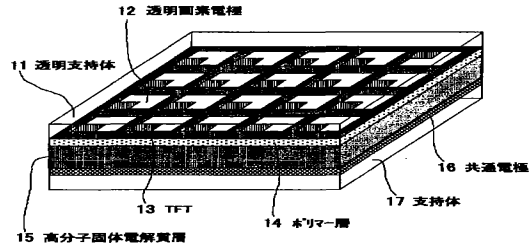
【図 12】本発明の第 6 の実施形態のエレクトロクロミック表示装置またはエレクトロデポジション型表示装置の回路図である。

【図 13】本発明のエレクトロデポジション型表示装置における電流密度と光学濃度（着色濃度）の関係を示す測定結果のグラフである。

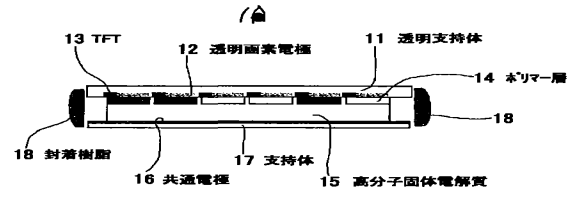
【符号の説明】

11、21、31、51、61 透明支持体
12、22、32、52、63 透明画素電極
13、23、33、53、62 TFT
14 ポリマー層
15、25、38、54 高分子固体電解質層
16、26、39、55、67 共通電極
17、27、40、56、66 支持体
64、65、76 電位検知電極

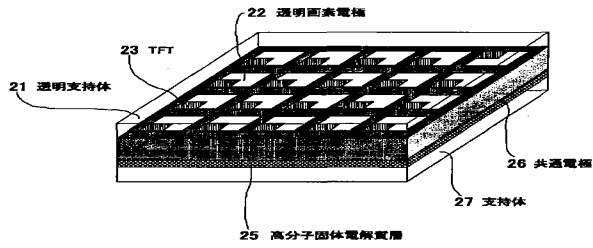
【図 1】



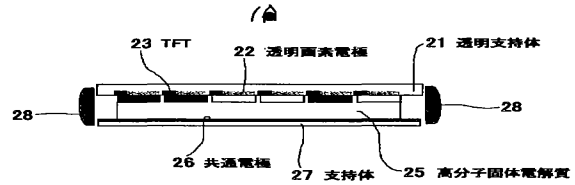
【図 2】



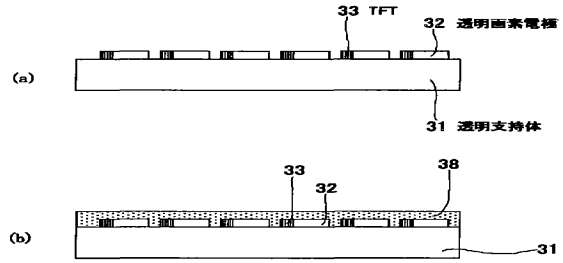
【図 3】



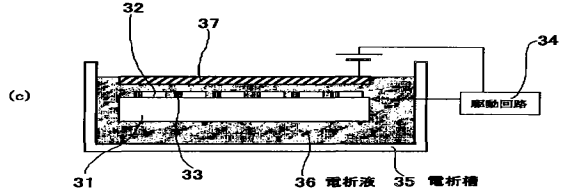
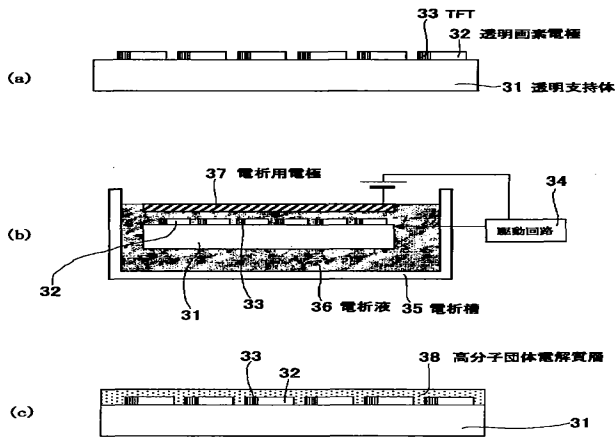
【図 4】



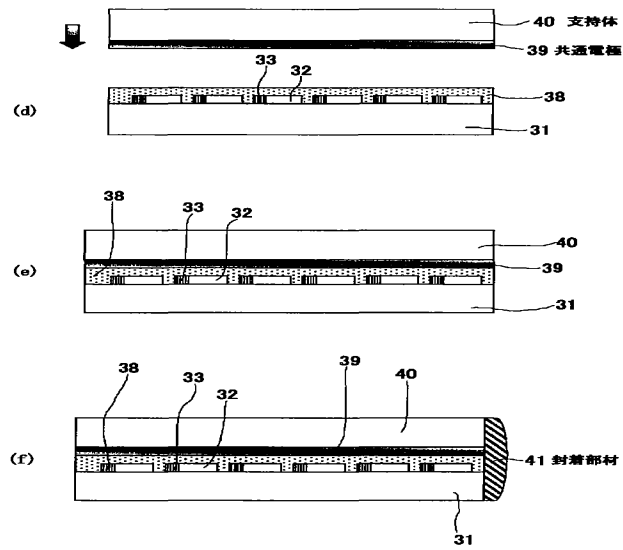
【図 7】



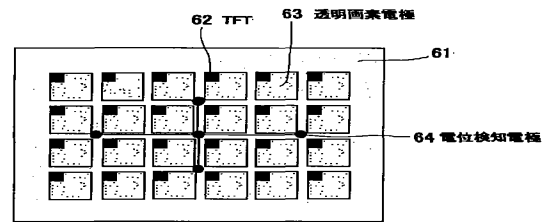
【図 5】



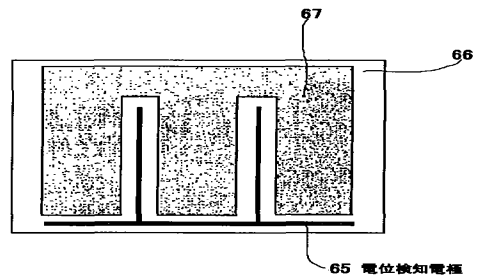
【図6】



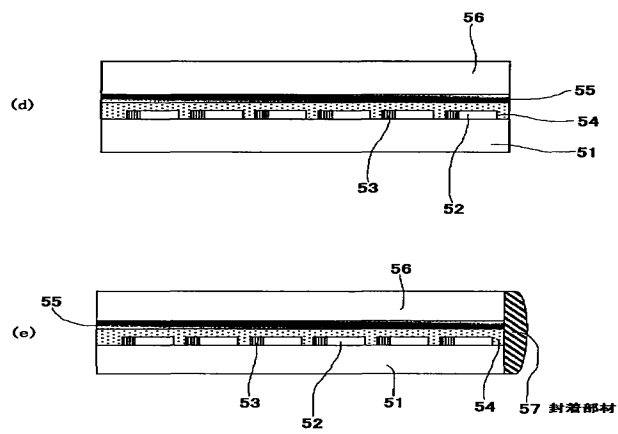
【図10】



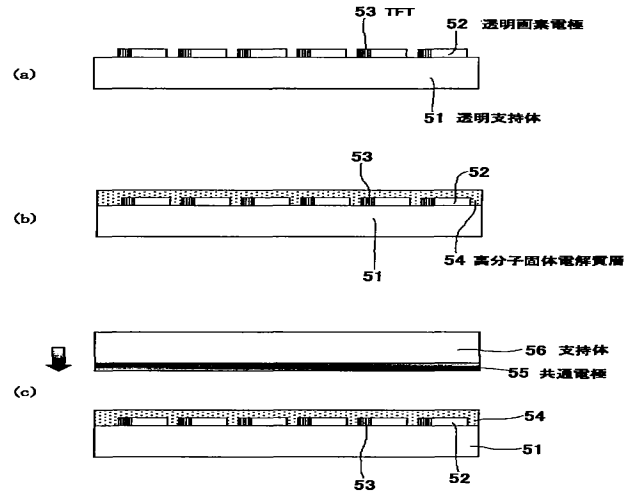
【図11】



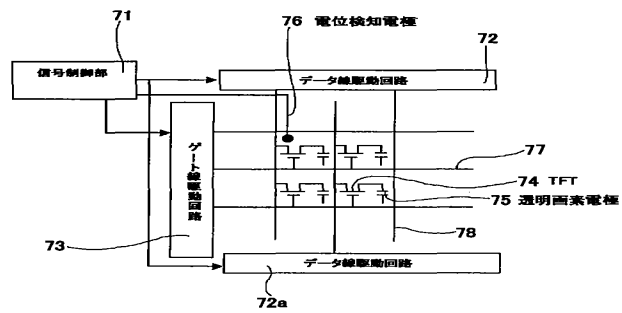
【図9】



【図8】

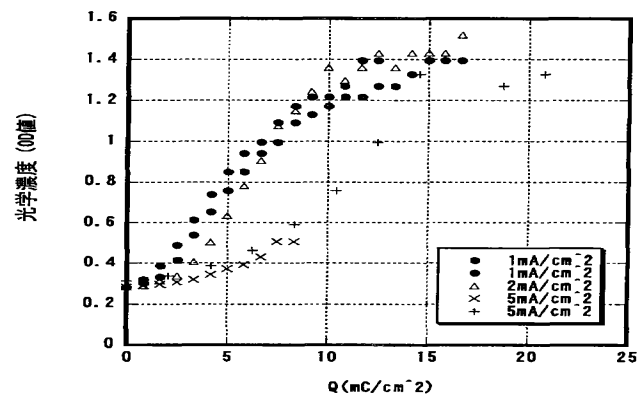


【図12】



【図 13】

電流密度と光学濃度



フロントページの続き

(72)発明者 篠崎 研二
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内
(72)発明者 安田 章夫
ドイツ連邦共和国 70327 シュツットガ
ルト, ヘデルフィンガーストラッセ 61,
ソニー インターナショナル (ヨーロ
ッパ) ゲゼルシャフト ミット ベシュ
レンクテル ハフツング内

(72)発明者 野田 和宏
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内
(72)発明者 宇高 融
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内
(72)発明者 桑原 美詠子
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

F ターム (参考) 2K001 AA02 CA02 CA04 CA08 CA24
CA25 CA37 CA38 EA05